

Full documents in russian



RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

## (12) DESCRIPTIONS OF INVENTION

To the patent of Russian Federation

(19) **RU** (11) **2030444** (13) **C1**

(51) 6 C10G45/08

Status: operates (of 07.04.2005)

(14) Document date: **1995.03.10**

(21) Application number: **5055449/04**

(22) Application filing date: **1992.07.20**

(46) Documents claims only available: **1995.03.10**

(71) Applicant information: **Gosudarstvennoe  
predpriyatie "Permnefteorgsintez"**

(72) Inventor information: **Loginova A.N.;  
Sharikhina M.A.; Tomina N.N.; Shabalina  
T.N.; Vjazkov V.A.; Shuverov V.M.;  
Likhachev A.I.; Krylov V.A.; Kamlyk A.S.;  
Brusnikin L.A.**

(73) Grantee (assignee) information: **Aktsionernoe  
obshchestvo otkrytogo tipa "LUKoil-  
Permnefteorgsintez"**

### (54) METHOD OF HYDROTREATMENT OF PETROLEUM DISTILLATE FRACTIONS

FIELD: petroleum chemistry. SUBSTANCE: petroleum distillate fractions were subjected for treatment in the presence of catalyst containing, wt.-%: molybdenum oxide 12-16 involving that added in the form of silicomolybdenic acid 1-6; nickel oxide 4-6; tungsten oxide 1-6, and silicon oxide 0.16-0.20. Preliminary catalyst is activated in nitrogen flow by heating of catalyst layer up to 350 C with intermediate expositions at 120 C, 200 C, and 350 C for 4-6, 2-3, and 4-6 h, respectively up to attainment of molar ratio of nitrogen to molybdenum, tungsten and nickel oxides 8-10 mole/mole following by cooling, sulfidizing and contacting with raw at 320-400 C under pressure 2.7-4.5 MPa. EFFECT: improved method of hydrotreatment. 1 tbl

Full documents in russian



(19) **RU** (11) **2030444** (13) **C1**  
(51) **6 C 10 G 45/08**

Комитет Российской Федерации  
по патентам и товарным знакам

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ к патенту Российской Федерации

1

(21) 5055449/04

(22) 20.07.92

(46) 10.03.95 Бюл. № 7

(71) Государственное предприятие "Пермнефтеоргсинтез"

(72) Логинова АН; Шарикина МА; Томина НН;  
Шабалина ТН; Вязков ВА; Шуверов ВМ; Лихачев  
АИ; Крылов ВА; Камлык АС; Брусникин ЛА

(73) Акционерное общество открытого типа "ЛУ-  
Койл-Пермнефтеоргсинтез"

(56) Курганов ВМ, и др. Гидроочистка нефтепро-  
дуктов на алюмокобальтмолибденовом катализато-  
ре. - Тематический обзор. Сер. Переработка  
нефти. М: ЦНИИГНефтехим. 1975, с.104.

Авторское свидетельство СССР N 1696460, кл.  
C 10G 45/06, 1991.

(54) СПОСОБ ГИДРООЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ  
ДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ

2

(57) Использование: нефтехимия. Сущность изоб-  
режения: нефтяные дистиллятные фракции подвер-  
гают гидроочистке в присутствии катализатора, со-  
держашего, мас.%: оксид молибдена 120-160, в  
том числе оксид молибдена, вносимый в виде крем-  
немолибденовой кислоты 1,0-6,0; оксид никеля  
4,0-6,0; оксид вольфрама 1,0-6,0; оксид кремния  
0,16-0,20. Предварительно катализатор подверга-  
ют активации в токе азота путем нагрева слоя ката-  
лизатора до 350°C с промежуточными выдержками  
при 120°C в течение 4-6 ч, 200°C в течение 2-3 ч,  
350°C в течение 4-6 ч для достижения молярного  
отношения азота к оксидам молибдена, вольфрама  
и никеля, равного 8-10 моль/моль, с последующим  
охлаждением, сульфидированием и контактирова-  
нием с сырьем при 320-400°C и давлении 2,7-4,5  
МПа. 1 табл.

RU 2030444 C1

BEST AVAILABLE COPY

Изобретение относится к способам проведения гидроочистки нефтяных дистиллятных фракций и может быть использовано в нефтеперерабатывающей промышленности.

Уровень техники заключается в следующем. Известен способ проведения процесса гидроочистки дизельного топлива, заключающийся в том, что сырье вместе с циркулирующим водородсодержащим газом нагревается и проходит через слой алюмоникель- или алюмокобальтмолибденового катализатора, загруженного в реактор, работающий в адиабатическом режиме с последующими сепарацией и стабилизацией газопродуктовой смеси. (Гидроочистка нефтепродуктов на алюмоникельмолибденовом катализаторе. Курганов В.М. и др. Тематический обзор. Сер. Переработка нефти. М., ЦНИИТЭнеfteхим, 1975, с.104) [1].

Наиболее близким к предполагаемому техническому решению является способ гидроочистки в присутствии алюмокобальтмолибденового или алюмоникельмолибденового катализатора, содержащего 0,5-4,0% серы (з.с. СССР № 1696460, кл. С 10 G 45/06, 1991) [2].

Недостатками данных способов являются низкая активность алюмоникель- и алюмокобальтмолибденового катализаторов в реакции гидрирования ароматических углеводородов и гидродеазотирования.

Сущность изобретения заключается в следующем.

Изобретение направлено на решение задачи получения экологически чистых топлив с пониженным содержанием серы, азота и ароматических углеводородов без снижения выхода целевой фракции. Решение этой задачи опосредовано новым техническим результатом. Данный технический результат достигается активацией алюмоникельмолибденового катализатора, модифицированного вольфрамом и кремнием, инертным газом (азотом) при атмосферном давлении и при нагревании со скоростью подъема температуры в слое катализатора 15°C в час до 120°C с выдержкой при этой температуре в течение 4-6 ч, затем нагреванием до 200°C с выдержкой в течение 2-3 ч, затем нагреванием до 350°C с выдержкой в течение 4-6 ч и охлаждением до 100°C, в результате которой устанавливается отношение азота к оксидам молибдена, вольфрама и никеля 8-10 моль/моль; сульфидирование катализатора любым известным способом и контактирование с сырьем в смеси с водородсодержащим газом при температуре 320-400°C и давлении

2,7-4,5 МПа в адиабатическом режиме с последующей сепарацией и стабилизацией газопродуктовой смеси.

Существенными признаками изобретения являются использование в процессе гидроочистки нефтяных дистиллятных фракций оксидных катализаторов, контактируемых с сырьем в присутствии водородсодержащего газа в адиабатическом реакторе.

Отличительными признаками данного изобретения являются использование алюмоникельмолибденового катализатора, модифицированного вольфрамом и кремнием, предварительно подвергнутого активации в токе азота в интервале температур от 120 до 350°C в течение 32-37 ч с тем, чтобы было достигнуто молярное соотношение азота к оксидам молибдена, вольфрама и никеля 8-10 моль/моль, с последующим охлаждением, сульфидированием и контактированием с сырьем при температуре 320-400°C и давлении 2,7-4,5 МПа.

Новизна изобретения заключается в активации в токе азота катализатора, загруженного в реактор гидроочистки, осуществляемой до стадии сульфидирования и контактирования с сырьем путем постепенного подъема температуры до 350°C с промежуточными выдержками при 120, 200, 350°C с целью достижения молярного отношения азота к оксидам молибдена, вольфрама и никеля, равном 8-10 моль/моль, а также в использовании катализатора следующего химического состава, мас. %: MoO<sub>3</sub> 12-16; NiO 4-6; WO<sub>3</sub> 1-6; SiO<sub>2</sub> 0,16-0,20; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> остальное, в который модифицирующие добавки оксидов вольфрама и кремния, а также часть оксида молибдена (1-6 мас. %) вносятся из соответствующих гетерополикислот - кремневольтфрамовой и кремнемолибденовой.

Пример 1. Алюмоникельмолибденовый катализатор, модифицированный вольфрамом и кремнием, содержащий 16 мас. % MoO<sub>3</sub> (из них 6 мас. % вносится в катализатор в виде кремнемолибденовой кислоты), 6 мас. % NiO и 1 мас. % WO<sub>3</sub> (вносится в катализатор в виде кремневольтфрамовой кислоты), 0,2 мас. % SiO<sub>2</sub> и 76,8 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; загружается в реактор лабораторнойPrototype установки гидроочистки. В реактор подается азот, расход которого на протяжении всего процесса активации катализатора поддерживается на уровне 400 л/л катализатора в час. В системе устанавливается давление 0,1-0,2 МПа, начинается подъем температуры в слое катализатора со скоростью 15 град/ч до 120°C. При 120°C производится выдержка в течение 4 ч. Затем

температура в слое катализатора повышается до 200°C и производится выдержка в течение 2 ч. Затем температура в слое катализатора повышается до 350°C и производится выдержка в течение 4 ч. После завершения стадии активации, в результате которой устанавливается соотношение азота к оксидам молибдена, вольфрама и никеля 8 моль/моль, катализатор охлаждается до 100°C, продувается азотом и в систему подается водородсодержащий газ, содержание сероводорода в котором составляет 0,5-3% (достаточное для проведения сульфидирования катализатора). На сульфидированный катализатор подается сырье в смеси с водородсодержащим газом и проводится процесс его гидроочистки при температуре 320°C и давлении 2,7 МПа. Во всех примерах объемная скорость подачи сырья поддерживалась 4 ч<sup>-1</sup>, в качестве сырья во всех примерах использовалась фракция дизельного топлива со следующими показателями качества.

Фракционный состав:

|   |       |
|---|-------|
| 50% перегоняется при температуре, °C              | 278   |
| 96% перегоняется при температуре, °C              | 354   |
| Температура вспышки в закр. тигле, °C             | 96    |
| Температура застывания, °C                        | 12    |
| Содержание серы, мас. %                           | 1,69  |
| Содержание азота, мас. %                          | 0,2   |
| Содержание ароматических угл-ов, мас. %           | 14,5  |
| Плотность при температуре 20°C, г/см <sup>3</sup> | 0,847 |

В результате проведенного процесса гидроочистки степень гидрообессеривания сырья составила 96,8 отн.%, степень деазотирования 30,2 отн.%, степень гидрирования ароматических углеводородов 45,6 отн.%.  
 П р и м е р 2. Алюмоникельмолибдено-

вый катализатор, модифицированный вольфрамом и кремнием, содержащий 14 мас. % MoO<sub>3</sub> (из них 3% вносится в катализатор в виде кремнемолибденовой кислоты), 5 мас. % NiO, 4 мас. % WO<sub>3</sub> (вносится в катализатор в виде кремневольфрамовой кислоты), 0,19 мас. % SiO<sub>2</sub>, 76,81 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, загружается в реактор лабораторной проточной установки гидроочистки. В реактор подается азот, расход которого на протяжении всего процесса активации катализатора поддерживается на уровне 550 мл/л катализатора в час. В системе устанавливается давление 0,1-0,2 МПа и начинается подъем температуры в слое катализатора со скоростью 15°/ч до 120°C. При температуре 120°C производится выдержка в течение 5 ч, затем

температура в слое катализатора повышается до 200°C и производится выдержка в течение 2,5 ч, затем температура в слое катализатора повышается до 350°C и производится выдержка в течение 5 ч. После завершения стадии активации, в результате которой устанавливается соотношение азота к оксидам молибдена, вольфрама и никеля 9 моль/моль, катализатор охлаждается до 100°C, продувается азотом и сульфидируется. На сульфидированный катализатор подается сырье в смеси с водородсодержащим газом и проводится процесс его гидроочистки при температуре 360°C и давлении 3,5 МПа. В результате проведенного процесса гидроочистки степень гидрообессеривания сырья составила 98 отн.%, степень деазотирования 32,9 отн.%, степень гидрирования ароматических углеводородов 43,2 отн.%.  
 П р и м е р 3. Алюмоникельмолибдено-

вый катализатор, модифицированный вольфрамом и кремнием, содержащий 12 мас. % MoO<sub>3</sub> (из них 1 мас. % вносится в катализатор в виде кремнемолибденовой кислоты) 4 мас. % NiO, 6 мас. % WO<sub>3</sub> (вносится в катализатор в виде кремневольфрамовой кислоты), 0,16 мас. % SiO<sub>2</sub> и 77,84 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, загружается в реактор лабораторной проточной установки гидроочистки. В реактор подается азот, расход которого на протяжении всего процесса активации катализатора поддерживается на уровне 700 мл/л катализатора в час. В системе устанавливается давление 0,1-0,2 МПа и начинается подъем температуры в слое катализатора со скоростью 15°/ч до 120°C, при 120°C производится выдержка в течение 6 ч, затем температура в слое катализатора повышается до 200°C и производится выдержка в течение 3 ч, затем температура в слое катализатора повышается до 350°C и производится выдержка в течение 6 ч. После завершения стадии активации, в результате которой устанавливается отношение азота к оксидам молибдена, вольфрама и никеля 10 моль/моль, катализатор охлаждается до 100°C, продувается азотом и сульфидируется. На сульфидированный катализатор подается сырье в смеси с водородсодержащим газом и проводится процесс его гидроочистки при температуре 400°C и давлении 4,5 МПа. В результате проведенного процесса гидроочистки степень гидрообессеривания сырья составила 98,6 отн.%, степень деазотирования 34,3 отн.%, степень гидрирования ароматических углеводородов - 41,8 отн.%.  
 Сравнительная характеристика способов гидроочистки фракции дизельного топлива представлена в таблице.

Результаты показывают, что проведение гидроочистки по предложенному способу позволяют повысить степень деазотирования сырья в 1,6 раза, степень

гидрирования ароматических углеводородов в 1,3 раза и этим самым получить экологически чистые нефтепродукты.

### Сравнительная характеристика способов гидроочистки фракции дизельного топлива

| Пример       | Продолжительность термообработки катализатора в токе азота, ч | Молярное отношение азота к оксидам молибдена, вольфрама и никеля, моль/моль | Условия проведения процесса |               | Степень гидрообессеривания сырья, отн. % | Степень деазотирования сырья, отн. % | Степень гидрирования ароматических уг-ов, отн. % |
|--------------|---|---|-----------------------------|---------------|--|--------------------------------------|--|
|              |   |   | температура, °C             | давление, МПа |  |                                      |  |
| 1            | 32  | 8   | 320                         | 2,7           | 96,8                                     | 30,2                                 | 45,6   |
| 2            | 34,5  | 9   | 360                         | 3,5           | 98,0                                     | 32,9                                 | 43,2   |
| 3            | 37  | 10  | 400                         | 4,5           | 98,6                                     | 34,3                                 | 41,8   |
| По прототипу | —   | —   | 320                         | 3,0           | 96,5                                     | 18,0                                 | 30,7   |

### Формула изобретения

**СПОСОБ ГИДРООЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ** в присутствии водородсодержащего газа и катализатора, содержащего оксиды молибдена, никеля и алюминия при повышенных температуре и давлении, включающий стадию сульфидирования, отличающийся тем, что используют катализатор, дополнительно содержащий оксид вольфрама, вводимый в виде кремневольфрамовой кислоты, оксид кремния при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Оксид молибдена 12,0 - 16,0  
В том числе оксид молибдена вносимый в виде

кремнемолибденовой кислоты 1,0 - 6,0  
Оксид никеля 4,0 - 6,0  
Оксид вольфрама 1,0 - 6,0  
Оксид кремния 0,16 - 0,20

10 который предварительно подвергают активации в токе азота путем нагрева слоя катализатора до 350°C с промежуточными выдержками при 120°C в течение 4 - 6 ч, 200°C в течение 2 - 3 ч, 350°C в течение 4 - 6 ч для достижения молярного соотношения азота к оксидам молибдена, вольфрама и никеля, равного 8 - 10 моль/моль с последующим охлаждением, сульфидированием и контактированием с сырьем при 320 - 400°C и давлении 2,7 - 4,5 МПа.

Составитель Л. Карпова  
Редактор М. Самерханова Техред М. Моргентал

Корректор М. Самборская

Заказ 1363

Тираж

Подписное

НПО "Поиск" Роспатента  
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101